

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 13/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/50145 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. November 1998 (12.11.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02520 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. April 1998 (29.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 18 741.2 2. Mai 1997 (02.05.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CABOT CORPORATION [US/US]; 75 State Street, Boston, MA 02109 (US). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Marc [DE/DE]; Rauenthaler Weg 33, D-60529 Frankfurt (DE). (74) Anwälte: MAI, Peter usw.; Luderschmidt, Schüler & Partner, John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR COMPACTING AEROGELS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KOMPAKTIERUNG VON AEROGELN (57) Abstract The invention relates to a method for compacting aerogel particles, according to which said aerogel particles are placed in a pressing device and are compressed. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kompaktierung von Aerogel-Partikeln, bei dem die Aerogel-Partikel in eine Pressvorrichtung gegeben und verpresst werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Verfahren zur Kompaktierung von Aerogelen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Kompaktierung von Aerogelen.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationmaterial, wie in der EP-A-0 171 722 beschrieben, als Katalysatoren oder Katalysatorträger, sowie als Adsorptionsmaterial. Darüber hinaus ist die Verwendung für Čerenkov-Detektoren aufgrund ihrer für Feststoffe sehr geringen Brechzahl bekannt. Weiterhin ist in der Literatur aufgrund ihrer besonderen akustischen Impedanz eine mögliche Verwendung als Impedanzanpassung z.B. im Ultraschallbereich beschrieben.

Auch ist ihre Anwendung als Träger für Wirkstoffe in Pharmazie oder Landwirtschaft möglich.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmedium", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase

entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel vielfach auch als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmedium".

Nicht unter den Begriff fallen aus der älteren Literatur bekannte Xerogele, die z.B. durch Fällung von Kieselsäure (z. B. DE 3025437, DD 296 898) erhalten werden, oder als pyrogene Kieselsäure, z.B. Aerosil™, anfallen. In diesen Fällen bildet sich während der Herstellung kein über größere Distanzen homogenes dreidimensionales Gelnetzwerk aus.

Bei Aerogelen kann man grundsätzlich zwischen anorganischen und organischen Aerogelen unterscheiden.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S.Kistler, Nature 1931, 127, 741). Seitdem sind aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien Aerogele dargestellt worden. Dabei konnten z. B. SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, ZrO_2 -, SnO_2 -, Li_2O -, CeO_2 -, V_2O_5 -Aerogele und Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C.Goswami, Chem.Rev.1989, 89, 765ff).

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele aus unterschiedlichsten Ausgangsmaterialien, z.B. aus Melaminformaldehyd, bekannt (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221).

Anorganische Aerogele können dabei auf unterschiedlichen Wegen hergestellt werden.

Zum einen können SiO_2 -Aerogele beispielsweise durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur

getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-0 396 076 , der WO 92/03378 oder der WO 95/06617 bekannt.

Die mit der überkritischen Trocknung von Aerogelen verbundene Hochdrucktechnik ist jedoch verfahrenstechnisch aufwendig und birgt ein hohes Sicherheitsrisiko. Zudem ist die überkritische Trocknung von Aerogelen jedoch ein sehr kostenintensives Herstellungsverfahren.

Eine Alternative zur überkritischen Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Gelen.

Die mit der unterkritischen Trocknung verbundenen Kosten sind aufgrund der einfacheren Technik, den niedrigeren Energiekosten und dem geringeren Sicherheitsrisiko wesentlich geringer.

Das SiO_2 -Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende SiO_2 -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60 % erreicht werden. Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch ebenfalls einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

Eine nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO_2 -Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche z. B. mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

Verfahrensalternativen bezüglich der Herstellung eines SiO_2 -Hydrogels auf der Basis von Wasserglas mit anschließender unterkritischen Trocknung werden in den deutschen Patentanmeldungen 195 41 715.1 und 195 41 992.8 beschrieben.

In der DE-A-195 02 453 wird darüber hinaus die Verwendung von chlorfreien Silylierungsmitteln bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben.

In der DE-A-195 34 198 wird ferner eine Organofunktionalisierung mittels organofunktionalisierter Silylierungsmittel bei der Herstellung von unterkritisch getrockneten Aerogelen beschrieben.

Die Herstellung von Aerogel-Partikeln ist jedoch aus Gründen der

Verfahrenstechnik und der Herstellungskosten großtechnisch auf Partikelgrößen kleiner 5 mm, vorzugsweise kleiner 2 mm, begrenzt.

Je nach spezieller Darstellungsmethode der Aerogele sind prinzipiell mehrere Wasch- und Lösungsmitteltauschschritte notwendig. Da diese diffusionsabhängig sind, nimmt die notwendige Zeit mit dem Quadrat des Radius der Gelpartikel zu. Dadurch hängen die Kosten der Aerogel-Herstellung abgesehen von der Trocknungsmethode immer auch sehr stark von der Partikelgröße ab. Daraus resultiert aus Kostengründen das Bestreben, möglichst kleine Aerogel-Partikel herzustellen.

Auf der anderen Seite ist die Handhabung sehr kleiner Partikel sehr aufwendig und damit ebenfalls kostengünstig, und nicht jede technische Anwendung von Aerogelen ist unabhängig von der Teilchengröße.

Für die Handhabbarkeit und für viele Anwendungen sind daher größere Aerogel-Partikel notwendig oder zumindest von Vorteil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe sich kleine Aerogel-Partikel unter 2 mm zu größeren Aerogel-Partikeln formen lassen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem die Aerogel-Partikel in eine Preßvorrichtung gegeben und verpreßt werden. Auf diese Weise lassen sich besonders einfach kleine Aerogel-Partikel zu größeren Aerogel-Partikeln formen.

Vorteilhafterweise werden zur Erzielung bestimmter gewünschter Eigenschaften der Aerogel-Partikel diesen Additive, Füllstoffe und/oder Bindemittel beigegeben, wobei diese partikel- und/oder faserförmig vorliegen können, gegebenenfalls auch flüssig oder pastös.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Ausgangsmaterial vor dem Verpressen entgast. Dieses ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Ausgangsmaterial eine lockere Schüttung ist, da dann vor dem Kompaktieren das zwischen den Aerogel-Partikeln befindliche Gas zu einem gewissen Anteil entfernt werden muß.

Zweckmäßigerweise wird das Ausgangsmaterial zum Entgasen einem Unterdruck ausgesetzt, wobei die Entgasung nach einer anderen Ausführungsform auch während des Verpressens stattfinden kann.

Die Aerogel-Partikel bzw. das Ausgangsmaterial können zu Granulaten verpreßt werden, wonach sie dann vorteilhafterweise ihrer Größe nach separiert werden. Dies kann beispielsweise durch Absieben des gewünschten Korngrößenbereichs geschehen, um die gewünschte Zielfraktion zu erlangen. Unter dem gewünschten Korngrößenbereich liegende Granulate werden vorteilhafterweise wieder der Preßvorrichtung zugeführt, während darüber liegende Granulate zweckmäßigerweise zerkleinert werden, so daß sie im gewünschten Korngrößenbereich liegen. Sie können nach dem Zerkleinern aber auch direkt wieder der Preßvorrichtung zugeführt werden, um erneut kompaktiert zu werden.

Vor der Weiterverarbeitung wird das Granulat dann gemäß einer Ausführungsform getrocknet, um unerwünschte oder für den weiteren Verfahrensablauf schädliche Restfeuchte daraus zu entfernen.

Das Ausgangsmaterial kann aber auch zu einer Schülpe verpreßt werden, wobei diese dann ebenfalls gemäß einer weiteren Ausführungsform vor einem weiteren Verfahrensschritt getrocknet wird.

Das Verpressen der Aerogel-Partikel bzw. der Aerogel-Partikel mit möglichen Zusätzen kann mit üblichen geeigneten Preßvorrichtungen erfolgen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Kompaktierung von Aerogel-Partikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die Aerogel-Partikel in eine Preßvorrichtung gegeben und verpreßt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Aerogel-Partikeln Additive, Füllstoffe und/oder Bindemittel beigegeben werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten partikelförmig und/oder faserförmig sind.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten flüssig oder pastös sind.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial vor und/oder während dem Verpressen entgast wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial einem Unterdruck ausgesetzt wird.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial zu Granulaten verpreßt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate ihrer Größe nach sortiert werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die unter dem gewünschten Korngrößenbereich liegenden Granulate wieder der

Eine weitere Ausführungsform sieht vor, daß das Ausgangsmaterial von einem Stempel in einer Matrize verpreßt wird. Die dabei entstehenden Preßlinge können dann gegebenenfalls mit einem Messer, einem Schaber oder dergleichen auf die gewünschte Größe geschnitten werden.

Eine andere Ausführungsform sieht vor, daß das Ausgangsmaterial zwischen einer Matrize und einer darüber gleitenden oder rollenden Walze verpreßt wird. Die Matrize kann dabei perforiert sein, wobei hier dann vorteilhafterweise die entstehenden Preßlinge auf der Austrittsseite mit einem Messer, einem Schaber oder dergleichen in der gewünschten Größe abgeschnitten werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Ausgangsmaterial zwischen zwei Walzen verpreßt, von denen sich mindestens eine dreht, vorteilhafterweise jedoch beide. Zweckmäßigerweise wird das Ausgangsmaterial dann durch eine Stopfschnecke in den Walzspalt gedrückt.

Nach einer Weiterbildung dieser Ausführungsform ist mindestens eine der Walzen als perforierte Hohlwalze ausgebildet. Die hier beim Verpressen entstehenden Preßlinge werden vorteilhafterweise auf der Austrittsseite mit einer geeigneten Vorrichtung, beispielsweise einem Messer oder Schaber, auf die gewünschte Größe geschnitten.

Eine andere Weiterbildung sieht vor, daß mindestens eine der Walzen profiliert ist. Durch geeignete Auswahl der Profile kann das Ausgangsmaterial dann direkt entweder zu Granulaten oder zu einem zusammenhängenden Produktband, einer sogenannten Schülpe, verpreßt werden.

Preßvorrichtung zugeführt werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die über dem gewünschten Korngrößenbereich liegenden Granulate zerkleinert werden.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate vor der Weiterverarbeitung getrocknet werden.
12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial zu einer Schülpe verpreßt wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schülpe vor der Weiterverarbeitung getrocknet wird.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stempel das Ausgangsmaterial in einer Matrize verpreßt.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial zwischen einer Walze und einer Matrize verpreßt wird.
16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrize perforiert ist und die Preßlinge auf der Austrittsseite abgeschnitten werden.
17. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial zwischen zwei Walzen verpreßt wird.

18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Walzen eine perforierte Hohlwalze ist und die Preßlinge auf der Austrittsseite abgeschnitten werden.
19. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial zwischen zwei Walzen verpreßt wird, von denen mindestens eine profiliert ist.